

Manuel Arlindo Amador de Matos

PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE ALGUNS
GASES, SÓLIDOS E DA ÁGUA
Relatório Técnico

Ref.R6MAAM/DAOUA

UNIVERSIDADE DE AVEIRO

Departamento de Ambiente e Ordenamento

1998

Este trabalho é dedicado aos
meus alunos da disciplina de
Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos
do Curso de Engenharia do Ambiente
da Universidade de Aveiro

Índice

Índice	1
1 - Introdução	2
2 - Aplicações	3
2.1 - Equilíbrio químico	3
2.2 - Cinética química	3
2.3 - Transferência de massa e calor.....	4
2.4 - Balanço mássico e energético.....	4
2.5 - Outras aplicações	4
3 - Metodologia	5
4 - Propriedades de gases puros	6
4.1 - Propriedades termodinâmicas.....	6
4.2 - Propriedades de transporte..	8
4.2.1 - Viscosidade dinâmica de gases puros	9
4.2.2 - Condutibilidade térmica de um gás puro	10
4.2.3 - Difusividade de um par molecular gasoso	11
4.3 - Propriedades críticas	13
5 - Propriedades de misturas gasosas.....	13
5.1 - Composição e densidade	13
5.2 - Capacidade calorífica.....	14
5.3 - Viscosidade dinâmica	14
5.4 - Condutibilidade térmica.....	14
5.5 - Difusividade de um gás (A) numa mistura	15
6 - Propriedades de alguns sólidos.....	15
6.1 - Carvões e carbonisados.....	15
6.2 - Sílica	16
6.3 - Outros materiais	17
7 - Propriedades termofísicas da água e vapor saturados.....	18
7.1 - Pressão de vapor de saturação	18
7.2 - Temperatura de saturação da água	19
7.3 - Volume específico da água líquida saturada.	19

7.4 - Volume específico do vapor de água saturado.....	19
7.5 - Calor latente de vaporização da água	19
7.6 - Capacidade calorífica da água líquida saturada	20
7.7 - Capacidade calorífica do vapor de água saturado	20
7.8 - Viscosidade dinâmica da água líquida saturada.....	20
7.9 - Viscosidade dinâmica do vapor de água saturado	21
7.10 - Condutibilidade térmica da água líquida saturada	21
7.11 - Condutibilidade térmica do vapor de água saturado.	21
7.12 - Tensão superficial da água líquida	22
Nomenclatura	22
Referências	23

1 - Introdução

O conhecimento do valor das propriedades termofísicas de uma determinada substância é uma importante necessidade em muitas aplicações nas áreas da Ciência e da Engenharia, em particular nos cálculos ligados à termodinâmica, (balanços energéticos e equilíbrio químico), na mecânica de fluidos, na transferência de calor e de massa subjacentes às operações unitárias, incluindo os processos ligados às reacções químicas e, de um modo particular, às reacções de gasificação.

Uma dificuldade corrente com que o engenheiro se depara é a falta de um conjunto de dados de formato homogêneo que permita calcular as propriedades de uma mistura gasosa em determinadas condições de pressão e temperatura. O presente trabalho pretende contribuir para reduzir estas dificuldades, oferecendo expressões com o mesmo formato para a dependência em relação à temperatura de algumas propriedades, nomeadamente a capacidade calorífica a pressão constante, a viscosidade dinâmica e a condutibilidade térmica para algumas espécies gasosas mais comuns; o valor destas propriedades para uma mistura gasosa é igualmente referida, desde que a mistura se possa considerar ideal. A difusividade é uma propriedade estimada a partir da teoria cinética de gases e da teoria de potencial de Lennard-Jones.

Este trabalho surge na sequência de estudos relacionados com a cinética de reacções químicas heterogêneas de gasificação de compostos carbonáceos a alta temperatura e efectuados em leito fluidizado. Nestas condições, e para além dos sólidos carbonáceos, intervêm alguns gases bem conhecidos e ainda um conjunto de espécies químicas menos bem conhecidas. Nos processos de gasificação ocorrem centenas de reacções individuais diferentes, em paralelo e em série, envolvendo um maior ou menor número de espécies, algumas das quais com existência muito breve, e eventualmente em equilíbrio entre si; ao conjunto de reacções que realizam a transformação de uma dada espécie em outra espécie denomina-se mecanismo cinético. Na prática não é viável conhecer e avaliar todas estas espécies, pelo que correntemente apenas se consideram as espécies mais importantes sob o ponto de vista do balanço de massa e mecanismos de reacção simplificados. A larga maioria das espécies do ambiente reaccional apresenta uma concentração muito pequena pelo que a sua contribuição para uma dada propriedade global da mistura é muito pequena.

O comportamento reactivo dos vários materiais está estreitamente relacionado com as suas propriedades físico-químicas. Uma aproximação corrente às propriedades dos gases puros é a que resulta do facto de estas poderem ser estimadas com algum rigor a partir de conceitos derivados da teoria cinética de gases. Ao contrário, as propriedades dos líquidos e sólidos puros necessitam de ser estabelecidas caso a caso. Por outro lado, a presença de substâncias dissolvidas, podem afectar significativamente as referidas propriedades; o mesmo se passa em relação aos sólidos acrescido ainda da própria textura em que o material se apresenta. Nestas circunstâncias, as propriedades de misturas de líquidos e sólidos, são um problema em aberto, isto é, necessitam de ser avaliadas casos a caso, através da aplicação de técnicas analíticas a cada tipo de material.

Embora um pouco desenquadrado da temática específica do trabalho que motivou este relatório, mas com um lugar privilegiado, dentre outras áreas, na área do controlo da emissão de poluentes atmosféricos

(afinal o tema mais geral que enquadra o trabalho aqui referido!), e porque a metodologia de trabalho foi essencialmente idêntica à seguida para as substâncias atrás referidas, inclui-se um pacote de dados relativos às propriedades da água líquida e do vapor nas condições de saturação.

2 - Aplicações

A extensão da base de dados necessária depende da aplicação em concreto. Este trabalho ocorre na sequência dos estudos da cinética heterogénea envolvendo carbonizados de diferentes origens a temperaturas compreendidas entre 600 e 950°C realizados com um reactor laboratorial de leito fluidizado e das necessidades do modelo do reactor (Matos,1995).

Para este trabalho foram compiladas duas bases de dados: uma com um apreciável número de espécies mas incluindo um conjunto de informações relativamente limitado, e outra mais limitada no número de espécies mas mais extensa na informação relativa a cada espécie.

2.1 - Equilíbrio químico

Os estudos de equilíbrio químico necessitam apenas de informação respeitante ao valor de propriedades termodinâmicas (entropia e entalpia) relativas a cada espécie, a uma determinada temperatura e pressão, conhecida também a abundância de cada elemento químico constitutivo. A informação necessária respeitante a cada componente inclui ainda a massa molecular, a fórmula molecular e o estado físico, encontrando-se reunida nas tabelas de JANNAF (Stull and Prophet, 1971) para variados compostos gasosos. Para uma determinada aplicação, a selecção das espécies a considerar em determinadas condições é um problema em aberto, e pode ser feita considerando todas as espécies conhecidas e de que se dispõe de informação termodinâmica, ou para procedimentos de cálculo mais simples, com algumas espécies apenas.

2.2 - Cinética química

Os estudos de cinética química são condicionados pelo acesso à informação observável de uma reacção que decorre em condições de controlo bem definidas e que respeitam à temperatura, ao caudal e à concentração de reagentes. Raramente acontece que as condições de reacção sejam iguais às condições de medida. Uma maneira de obviar parcialmente a este problema é o congelamento das reacções ("quenching"); de facto, e embora haja componentes em que isso se verifica, nestas circunstâncias, dificilmente será possível conhecer a composição em radicais do meio reaccional por processos directos. A abundância de radicais é normalmente pequena, justificando a sua não consideração em aproximações ao balanço mássico, mas a sua importância nas reacções químicas a alta temperatura é certamente grande nomeadamente no que respeita aos mecanismos das reacções elementares. Por outro lado, a análise experimental destas misturas gasosas está dependente do número de espécies analisáveis, isto é, das tecnologias de análise disponíveis bem como das

suas limitações analíticas.

Os argumentos anteriores explicam por que, em trabalhos de cinética heterogénea de base experimental, o número de espécies é obrigatoriamente limitado e pequeno, e a quantidade de informação necessária por cada espécie ou componente é superior à necessária aos estudos termodinâmicos de equilíbrio químico. Para este efeito, a informação reunida incluiu a capacidade calorífica, a viscosidade dinâmica, a condutibilidade térmica, a difusividade molecular e as propriedades críticas.

A abordagem teórica dos mecanismos cinéticos é um processo possível, existindo já informação cinética para muitos mecanismos envolvendo um largo número de espécies gasosas e radicais determinado a partir de reacções em chamas de hidrocarbonetos. A caracterização cinética dos complexos de superfície é desconhecida, mas é previsivelmente importante para o entendimento dos mecanismos das reacções heterogéneas.

2.3 - Transferência de massa e calor

A velocidade de reacção química heterogénea é influenciada pela transferência de massa na camada limite e nos poros das partículas reactivas e ainda pelas características do escoamento ao longo do reactor. Para os estudos envolvidos na transferência de massa, importa quantificar a viscosidade dinâmica, a difusividade molecular; as difusividades efectivas que dependem também das características das partículas (diâmetro, porosidade das partículas, etc.) e ainda das características do enchimento do reactor (porosidade do leito, massa volumica das partículas) e as condições de escoamento no reactor (regime hidrodinâmico, velocidade do gás, etc.).

A transferência de calor deve ser tida em conta quando há necessidade de modelizar fenómenos não isotérmicos como aqueles que estão envolvidos em rápidas reacções no interior de partículas de carvão durante a sua combustão; para este efeito é necessário dispôr da condutibilidade térmica e da capacidade calorífica dos gases.

A adição/extracção de calor a um meio reaccional é feita através de permutadores de calor: para além dos caudais, importa a natureza (e portanto a viscosidade dinâmica, a condutibilidade térmica e a capacidade calorífica) dos fluidos envolvidos. Não menos importantes são as dimensões, as formas dos equipamentos e a natureza (e portanto a condutibilidade térmica, a capacidade calorífica, a absorvidade e emissividade) dos materiais que compõem as paredes e os isolantes térmicos.

2.4 - Balanço mássico e energético

O esforço necessário à realização do balanço energético exige apenas o conhecimento da abundância de um número relativamente mais reduzido de espécies: as mais abundantes. Nestas circunstâncias, o balanço mássico deve permitir discernir o número de espécies a envolver, bem como a respectiva abundância e estado físico. Nestas circunstâncias, as propriedades necessárias à realização dos balanços energéticos incluem a

entalpia de formação e a capacidade calorífica.

A contabilização das perdas energéticas através das fronteiras do sistema necessita de conhecer a capacidade calorífica, a viscosidade dinâmica, a condutibilidade térmica, a emissividade e absortividade dos fluidos e materiais que compõem as paredes e isolantes térmicos, para além da sua forma e dimensões.

2.5 - Outras aplicações

Nos cálculos de engenharia respeitantes a balanço energético os componentes de radiação são necessariamente importantes, ou seja a emissividade e a absortividade das várias substâncias envolvidas, que no entanto não foram objecto de estudo neste trabalho.

Entendeu-se que seria útil dispôr para cada componente de um conjunto de informações adicionais com interesse indirecto: tais como as propriedades ópticas, as propriedades químicas e toxicológicas, as aplicações industriais e os métodos de análise e os problemas ambientais associados.

Essas propriedades dos gases foram incluídas no Anexo 2, tais como as aplicações industriais e os métodos de análise e os efeitos toxicológicos de alguns gases sobre o Homem. Uma referência sobre este assunto (DOSE,1997) está acessível em suporte CD-ROM.

3 - Metodologia

Para a realização deste trabalho, procedeu-se à consulta de várias fontes de informação na forma de tabela. Quando a informação era abundante, procurou-se seleccionar a fonte que apresentasse a maior extensão (os dados seriam mais coerentes); os casos mais difíceis respeitaram às substâncias em que as fontes eram incompletas, e haveria o risco de misturar diferentes proveniências.

Os dados seleccionados foram digitados em ficheiros distintos para substâncias distintas, organizados com o mesmo formato para aplicações desenvolvidas em MS-DOS. Pensa-se que estes ficheiros poderão vir a ser compatibilizadas com formatos mais modernos, nomeadamente aqueles que decorrem de algumas aplicações para MS-Windows (tais como o MS-Access).

Para as aplicações de equilíbrio químico, foi digitada uma base de dados envolvendo cerca de 60 espécies diferentes CHONS a partir das tabelas de JANNAF (Stull and Prophet,1971), incluindo:

- a entalpia de formação a 298K;
- e para temperaturas compreendidas entre 250K e 2500K,
- a entalpia;
 - e a entropia absoluta .

Para as restantes aplicações, os dados foram digitados para uma base diferente da anterior muito menos extensa (19 componentes), tendo sido seleccionados a partir de diferentes fontes, e para além das propriedades anteriores incluíram a informação relativa às propriedades de transporte. Nem todos os dados necessários a esta base existiam na forma tabelar; neste último caso, foi quase sempre possível obter uma sua estimativa sob a forma de equações de regressão; nos casos em que os processos anteriores não puderam ser aplicados, recorreu-se aos modelos de previsão baseados na teoria cinética de gases. Para cada gás, as propriedades coligadas foram as seguintes:

- nome, fórmula, massa molecular;
- entalpia de formação;
- entalpia, entropia absoluta e calor específico para temperaturas compreendidas entre 250 a 2000K;
- propriedades críticas e de ebulição: temperatura, pressão e volume específico;
- viscosidade dinâmica e condutibilidade térmica para temperaturas compreendidas entre 250 a 2000K;
- difusividade molecular gasosa para vários pares moleculares a diversas condições de pressão e temperatura;

e ainda informação específica relativa a outras propriedades:

- propriedades químicas, incluindo aplicações, toxicidade, propriedades organolépticas;
- reacções químicas;
- métodos de análise, incluindo as propriedades espectrofotométricas: emissão ou absorção da luz ultravioleta, visível e infravermelha usadas nos métodos instrumentais de análise dos gases;

A necessidade da implementação em modelos matemáticos do cálculo das propriedades de uma substância de forma expedita e simultaneamente rigorosa mas de âmbito de aplicação limitado, condicionou o formato das tabelas reproduzidas (ver o Anexo 2) tendo sido organizadas para serem acedidas por um pacote de programas de tratamento de dados tendo em vista a criação de modelos de regressão adequados para representar as propriedades indicadas em ordem à temperatura.

Alguns dos trabalhos disponíveis e elaborados com objectivos semelhantes, embora desenvolvidos para calculadoras programáveis, incluem os textos de Weber(1979) para a viscosidade de gases puros e Weber(1981) para a condutibilidade térmica de gases, e os textos de co-autoria de Yaws(1976) que oferecem também um conjunto de modelos de regressão relativos a várias propriedades termofísicas de um amplo conjunto de substâncias no estado líquido e no estado gasoso, num formato semelhante ao que aqui é apresentado, e encontrando-se reproduzidas no Anexo 2 deste trabalho.

Foi criado um pacote de programas (pacote REGMUL) para o efeito atrás referido, que assentando num procedimento de regressão linear multivariável (Kuester and Mize,1973), e depois de versatilizado com diversas funções, permitiu o ensaio de diferentes modelos de regressão (simulação) num cómodo ambiente de trabalho. O rigor do modelo considerado era avaliado a partir do valor do coeficiente de correlação multivariável, e da sua aferição em relação aos próprios dados através do somatório dos quadrados dos desvios.

Os modelos de regressão utilizados são estritamente arbitrários e apenas procuram reproduzir cada propriedade tão fielmente quanto possível na gama de temperaturas especificadas e de uma forma tão simplificada quanto possível. As constantes específicas de cada gás serão apresentadas nas próximas secções.

Foi naturalmente desenvolvido uma aplicação em FORTRAN (o programa MISTUR) destinada a calcular as propriedades atrás referidas para um gás ou uma mistura gasosa a qualquer temperatura dentro de determinadas gamas e a pressões próximas da atmosférica.

4 - Propriedades de gases puros

Os gases são substâncias com composição bem definida e com as respectivas propriedades mais ou menos bem conhecidas *a priori*. As propriedades dos gases a considerar dependem do processo em estudo (equilíbrio químico, a cinética química, o transporte, a análise, etc.). As propriedades referidas nas secções anteriores são conhecidas ou previsíveis em função da temperatura e pressão para cada gás enquanto puro.

Para além da situação anterior, a utilidade das propriedades de substâncias enquanto puras advém do facto de elas serem necessárias ao cálculo das propriedades das misturas. A aproximação de comportamento ideal para cada componente em mistura permite simplificar os cálculos. Às condições próximas da atmosférica a aproximação dos gases ideais satisfaz a larga maioria das aplicações.

4.1 - Propriedades termodinâmicas

As variáveis termodinâmicas com mais interesse para os estudos de equilíbrio químico em fase gasosa homogénea e heterogénea incluem a temperatura e a pressão para além da composição elementar do sistema. Nas condições de pressão e temperatura a que decorrem muitas das reacções químicas de interesse (por exemplo, as reacções envolvidas no metabolismo biológico, as reacções de combustão, ocorrem à pressão atmosférica e a temperaturas compreendidas entre 0 a 1500°C, etc.) a aproximação dos gases perfeitos é normalmente adequada. Nestas condições, a equação de estado que relaciona a composição de uma mistura gasosa composta por N espécies à temperatura T e pressão P é dada pela equação dos gases perfeitos

$$PV = n_T R^* T \quad (\text{Eq.1})$$

com

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i \quad (\text{Eq.2})$$

embora se registem desvios para casos de H₂O e NH₃ às condições de temperatura ambiente.

Contudo, a abundância de cada uma das espécies i na mistura em equilíbrio (composição de equilíbrio) pode ser prevista a partir da segunda lei da termodinâmica. A composição de equilíbrio do sistema pode determinar-se a partir na minimização da energia livre de Gibbs desse sistema, à temperatura e à pressão especificadas, a partir da energia livre de formação padrão de cada espécie química pura, g, que é a energia livre da reacção de formação dessa espécie a partir dos seus elementos químicos na forma de moléculas simples (j = O₂, H₂, N₂, C_{graf}, etc.).

À pressão constante de 1 atm e à temperatura T, a energia livre de formação de uma espécie gasosa i pode calcular-se a partir de

$$g = g_i(T, 1 \text{ atm}) = \Delta g^\circ = \Delta h^\circ - T \Delta s^\circ \quad (\text{Eq.3})$$

em que

$$\Delta s^\circ = \sum_{j=1}^J \nu_j s_{i,T} \quad (\text{Eq.4})$$

e

$$\Delta h^\circ = \sum_{j=1}^J \nu_j h_{f,T} = \sum_{j=1}^J \nu_j h_{f,T^\circ} + \sum_{j=1}^J \nu_j (h_{i,T} - h_{i,T^\circ}) \quad (\text{Eq.5})$$

em que os coeficientes estequiométricos (ν_j) são negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Os valores da entalpia de formação padrão às condições de referência (h_{f,T°), variação de entalpia na forma de calor sensível ($h_{i,T} - h_{i,T^\circ}$) e entropia absoluta ($s_{i,T}$) vêm nas Tabelas de JANNAF (Stull e Prophet, 1971), a intervalos de 100K. Para valores intermédios faz-se a respectiva interpolação com base em polinómios (ver descrição com os procedimentos de interpolação em Conte and de Boor, 1981). Um exemplo de aplicação vem apresentado em Matos *et al.* (1992) e em Matos (1995).

Em alternativa, a entropia absoluta da substância pura, $s_{i,T}$, pode ser determinada a partir da entropia absoluta da substância às condições de referência de pressão e temperatura, s_{i,T° , e da capacidade calorífica à pressão constante de referência (1 atm), dados por

$$s_{i,T} = s_{i,T^\circ} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (\text{Eq.6})$$

De igual modo, a variação de entalpia de uma substância pura sob a forma de calor sensível, ($h_{i,T} - h_{i,T^\circ}$), pode determinar-se a partir da capacidade calorífica a pressão constante, por

$$h_{i,T} - h_{i,T^\circ} = \int_{T^\circ}^T c_p dT \quad (\text{Eq.7})$$

As citadas condições de referência são estabelecidas de acordo com a existência de valores tabelados para s_{i,T° e h_{f,T° ; nas tabelas de JANNAF (Stull e Prophet, 1971) os valores apresentados têm como referência $P^\circ=1\text{atm}$ e $T^\circ=298\text{K}$ (ver Tab.1).

Para um gás real puro, verifica-se que a capacidade calorífica a pressão constante de uma espécie, c_p , apresenta uma certa dependência da temperatura. A informação disponível para a dependência da temperatura da capacidade calorífica a pressão constante era relativamente abundante: em formato polinomial (Borreson *et al.*, 1976; Perry and Green, 1984), e sob a forma de tabelas de valores (Spiers, 1977; Perry and Green, 1984; Stull and Prophet, 1971; Incropera and De Witt, 1985).

Tab.1 - Entropia absoluta s_{i,T° e entalpia de formação padrão a 298K e 1 atm, $h_{f,298}$

Gás	s_{i,T°	$h_{f,298}$	Ref
-----	-----------------	-------------	-----

Ar	-----	0.
Air	-----	0.
CO	47.214	-26417.
CO ₂	51.072	-94054.
H ₂	31.208	0.
H ₂ O	45.106	-57798.
N ₂	45.770	0.
NO	50.347	+21580.
NO ₂	57.343	+7910.
N ₂ O	53.546	+19610.
NH ₃	46.033	-10970.
O ₂	49.004	0.
SO ₂	59.298	-70947.
Cl ₂	-----	0.
HCl	-----	-22063.
F ₂	-----	0.
HF	-----	-64200.
CH ₄	44.490	-17216.
H ₂ S	49.151	-4880.

1 - Castelan(1972)

2 - Incropera and DeWitt(1985)

3 - Stull and Prophet(1971)

No entanto, por se dispor dos dados tabelados a 1atm nas tabelas de JANNAF, foi também ensaiada a regressão polinomial dos dados. A expressão de regressão utilizada para estimar a capacidade calorífica dos gases é tipicamente um polinómio do terceiro grau. No entanto a expressão de regressão que ofereceu os melhores resultados para todos os gases e para as gamas indicadas foi dada por

$$cp \text{ (cal/mol.K)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3(1/T)^2 + a_4T^3 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.8})$$

com coeficientes de correlação típicos de 0.999 usando cerca de 20 valores; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura em que as equações são válidas vêm indicados na Tab.2.

4.2 - Propriedades de transporte

Os modelos matemáticos usados na análise dos resultados cinéticos fazem uso extensivo das diversas propriedades dos gases às condições de operação. A utilização de expressões teóricas baseadas na teoria cinética de gases para o seu cálculo necessita de ser feita com precaução, pois em vários casos não traduz com a fidelidade desejada o seu valor, como é o caso dos gases constituídos por moléculas polares, moléculas excitadas (radicais e iões) e moléculas de cadeia longa. Nestas circunstâncias devem usar-se métodos empíricos ou correlações.

A pesquisa bibliográfica efectuada não ofereceu dados tabelados suficientes para as propriedades de todos os gases e em todas as gamas de temperatura desejadas. Por outro lado foram encontradas várias fórmulas de regressão linear (Miller *et al.*,1976a), modelos teóricos e/ou empíricos (Bird *et al.*,1960; Weber,1979), tabelas de valores (Spiers,1977; Perry and Green,1984; Incropera and De Witt,1985).

Foi levado a efeito um conjunto de estudos comparativos entre as diversas fontes, tendo-se concluído (comparando com as tabelas) que as fórmulas derivadas da teoria cinética dos gases representavam razoavelmente os gases puros para a viscosidade e condutibilidade térmica. No entanto gases com acentuada polaridade (H_2O e NH_3) apresentavam significativos desvios. A interpolação em ábacos generalizados (Perry and Green,1984) para estudos comparativos tem certamente algum interesse mas apresentará os mesmos problemas de representatividade das expressões empíricas e/ou teóricas, atrás referidas. Tendo em vista a aplicação computacional, a solução mais adequada e rigorosa é a utilização de fórmulas de regressão de tipo polinomial com parâmetros determinados para cada gás.

Tab.2 - Coeficientes de regressão da capacidade calorífica a pressão constante de alguns gases, cp (cal/mol.K)

Gás	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r	n	Ref
Ar	.49700E+01	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	300. 1500.	---	--	1
Air	.59736E+01	.26373E-02	-.10278E-05	.21657E+05	.25954E-09	200. 2000.	.9988	27	3
CO	.61121E+01	.20989E-02	-.23295E-06	.18409E+05	-.93075E-10	200. 2000.	.9983	20	2
CO ₂	.60547E+01	.12313E-01	-.66316E-05	-.22184E+05	.12892E-08	200. 2000.	.9998	20	2
H ₂	.77798E+01	-.22791E-02	.22527E-05	-.35568E+05	-.50445E-09	200. 2000.	.9999	20	2
H ₂ O	.71271E+01	.20426E-02	.11021E-05	.16163E+05	-.42836E-09	200. 2000.	.9998	20	2
N ₂	.63472E+01	.12737E-02	.38464E-06	.14646E+05	-.23326E-09	200. 2000.	.9981	20	2
NO	.58323E+01	.32794E-02	-.11753E-05	.34041E+05	.13061E-09	200. 2000.	.9986	20	2
NO ₂	.52494E+01	.13465E-01	-.78309E-05	.22323E+05	.15845E-08	200. 2000.	.9997	20	2
N ₂ O	.66752E+01	.11591E-01	-.63390E-05	-.29549E+05	.12349E-08	200. 2000.	.9998	20	2
NH ₃	.50525E+01	.11047E-01	-.28340E-05	.36606E+05	.17352E-09	200. 2000.	.9999	20	2
O ₂	.54811E+01	.49423E-02	-.26500E-05	.24019E+05	.53318E-09	200. 2000.	.9997	20	2
SO ₂	.64648E+01	.12731E-01	-.77766E-05	-.22590E+04	.16452E-08	200. 2000.	.9993	20	2
Cl ₂	.70000E+01	.50500E-02	-.43900E-05	.00000E+00	.13000E-08	300. 1500.	---	--	1
HCl	.72400E+01	-.17600E-02	.30700E-05	.00000E+00	-.10000E-08	300. 1500.	---	--	1
F ₂	.58900E+01	.69400E-02	-.54800E-05	.00000E+00	.15200E-08	300. 1500.	---	--	1
HF	.71600E+01	-.10100E-02	.13400E-05	.00000E+00	-.28000E-09	300. 1500.	---	--	1
CH ₄	.76824E+00	.24090E-01	-.90861E-05	.11240E+06	.12417E-08	200. 2500.	.9999	25	2
H ₂ S	.57955E+01	.69645E-02	-.20826E-05	.36666E+05	.21067E-09	200. 2500.	.9996	25	2

1 - Borreson et al.(1976a)

2 - Este estudo; calculado a partir de Stull and Prophet(1971)

3 - Este estudo; calculado a partir de Incropera and De Witt(1985)

4.2.1 - Viscosidade dinâmica de gases puros

A fórmula de Chapman-Enskog (Bird *et al.*,1960; Weber,1979) é a expressão com base teórica que melhor se adequa ao cálculo da viscosidade dos gases. Esta expressão baseia-se na teoria cinética de gases e aplica-se a gases monoatômicos e poliatômicos a baixa pressão; o desvio padrão apresentado é de cerca de 1.5 a 13%, com a exceção de H_2O e NH_3 . Para o caso do vapor de água e do amoníaco, verificou-se que a fórmula de Stiel-Thodos (Perry and Green,1984) aplicável a gases polares e não polares, apresentava os erros mais baixos (cerca de 4 a 10%).

A utilização de polinômios interpoladores é uma solução alternativa de bastante interesse. Uma lista de coeficientes de regressão polinomial do 2º grau é apresentada em (Miller *et al.*,1976a). Os coeficientes polinomiais usados neste trabalho, são calculados por regressão polinomial, a partir dos dados tabelados a 1atm

(Spiers,1977). A expressão de regressão que ofereceu os melhores resultados para todos os gases é dada por

$$\mu_i \text{ (kg/m.s)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.9})$$

com coeficientes de correlação de cerca de 0.999; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura (K) em que são válidos vêm apresentados na Tab.3.

A dependência da viscosidade dinâmica em relação à pressão é pouco pronunciada, mas significativa acima de 10 atm (Perry and Green,1984). Weber(1979) descreve metodologias para a estimativa da viscosidade a pressões elevadas, que passam aliás pelo cálculo da viscosidade a baixa pressão.

Tab.3 - Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de alguns gases puros, μ_i (kg/m.s)

Gás	a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r	n
Ar	.50458E-05	.63459E-07	-.17506E-10	.37009E-14	250. 1300.	.9999	14 5
Air	.29906E-05	.58545E-07	-.25129E-10	.62432E-14	200. 2000.	.9996	27 3
CO	.30012E-05	.56504E-07	-.23998E-10	.62734E-14	250. 1500.	.9999	21 2
CO ₂	-.16636E-05	.63064E-07	-.26223E-10	.58813E-14	250. 1500.	.9999	21 2
H ₂	.33007E-05	.20186E-07	-.38324E-11	.63827E-15	250. 1500.	.9999	21 2
H ₂ O	-.41991E-05	.45336E-07	-.50749E-11	.15526E-14	400. 1500.	.9999	18 2
N ₂	.31619E-05	.56192E-07	-.24148E-10	.61370E-14	250. 1500.	.9999	21 2
NO	.56770E-05	.48140E-07	-.84340E-11	.00000E+00	120. 1700.	--	-- 1
NO ₂	-.22922E-05	.68043E-07	-.23458E-10	.45469E-14	200. 2000.	.9999	19 4
N ₂ O	.32280E-05	.44540E-07	-.77080E-11	.00000E+00	120. 1700.	--	-- 1
NH ₃	-.93720E-06	.38990E-07	-.44050E-11	.00000E+00	70. 1500.	--	-- 1
O ₂	.26918E-05	.68519E-07	-.29857E-10	.75600E-14	250. 1500.	.9999	21 2
SO ₂	-.37930E-06	.46450E-07	-.72760E-11	.00000E+00	170. 1700.	--	-- 1
Cl ₂	.51750E-06	.45690E-07	-.88540E-11	.00000E+00	75. 1500.	--	-- 1
HCl	-.95540E-06	.54450E-07	-.96560E-11	.00000E+00	150. 1700.	--	-- 1
F ₂	.22090E-05	.76900E-07	-.21160E-10	.00000E+00	75. 1300.	--	-- 1
HF	-.19210E-05	.45980E-07	-.79960E-11	.00000E+00	150. 1700.	--	-- 1
CH ₄	.15960E-05	.34390E-07	-.81400E-11	.00000E+00	190. 1270.	--	-- 1
H ₂ S	-.29908E-05	.57693E-07	-.19887E-10	.38569E-14	200. 2000.	.9999	19 4

1 -Miller et al.(1976a)

2 -Este estudo; calculado a partir de Spiers(1977).

3 -Este estudo; calculado a partir de Incropera and De Witt(1985).

4 -Este estudo; estimado a partir da fórmula de Chapman-Enskog (Bird et al.,1960).

5 -Este estudo; calculado a partir de Perry and Green(1984).

4.2.2 - Condutibilidade térmica de um gás puro

O cálculo da condutibilidade térmica de gases poliatômicos a baixa pressão se for efectuado através da fórmula semiempírica de Eucken desenvolvida a partir da teoria cinética para gases monoatômicos (Weber,1981; Bird *et al.*,1960) apresenta um desvio padrão de 2.5 a 5.4% quando comparado com os valores tabelados, com a exceção de H₂O e NH₃. A utilização da equação de Chapman-Enskog (Weber,1981; Bird *et al.*,1960), para H₂O e NH₃ forneceu os melhores valores possível, mas com desvio padrão de 47 e 14% respectivamente.

A utilização de polinómios interpoladores é ainda uma solução de bastante interesse. Uma lista de coeficientes de regressão polinomial simples do 3º grau é apresentada por Miller(1976b). Os coeficientes polinomiais usados neste trabalho, são calculados por regressão polinomial dos valores tabelados a 1atm (Spiers,1977). A expressão de regressão que ofereceu os melhores resultados para todos os gases é dada por

$$k_i \text{ (W/m.K)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.10})$$

com coeficientes de correlação de cerca de 0.999; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura (K) em que são válidos vêm apresentados na Tab.4.

A dependência da condutibilidade térmica em relação à pressão é pouco pronunciada, (cerca de 0.5 a 2% por atmosfera na gama de 1 a 10000mm Hg conforme é referido em Perry and Green(1984). Weber(1981) descreve métodos para estimar a condutibilidade térmica a pressões elevadas que passam aliás pelo cálculo da condutibilidade a baixa pressão.

Tab.4 - Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de alguns gases puros, k_i (W/m.K)

Gás	a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r	n
Ar	.27132E-02	.55394E-04	-.21772E-07	.55268E-11	110. 1500.	-- --	5
Air	.23037E-02	.92020E-04	-.41047E-07	.14533E-10	200. 2000.	.9986 27	3
CO	.10224E-02	.89079E-04	-.32557E-07	.89390E-11	250. 1500.	.9999 21	2
CO ₂	-.95947E-02	.92700E-04	-.19366E-07	.32189E-11	250. 1500.	.9999 21	2
H ₂	.43300E-02	.51715E-04	-.20664E-07	.77842E-11	250. 1500.	.9999 21	2
H ₂ O	-.79293E-02	.76030E-04	.31270E-07	-.10805E-10	400. 1500.	.9999 18	2
N ₂	.47088E-02	.78562E-04	-.26266E-07	.55540E-11	250. 1500.	.9999 21	2
NO	.50202E-02	.71933E-04	-.83740E-09	-.35589E-11	80. 1700.	-- --	1
NO ₂	-.14035E-01	.11079E-03	-.31612E-07	.44843E-11	300. 1700.	-- --	1
N ₂ O	-.78339E-02	.89016E-04	-.89686E-08	-.26675E-11	170. 1700.	-- --	1
NH ₃	.38102E-03	.53887E-04	.12268E-06	-.36343E-10	270. 1700.	-- --	1
O ₂	.33470E-02	.81930E-04	-.16987E-07	.29881E-11	250. 1500.	.9999 21	2
SO ₂	-.80851E-02	.63433E-04	-.13817E-07	.23028E-11	300. 1700.	-- --	1
Cl ₂	.13608E-02	.24285E-04	.87927E-08	-.52338E-11	190. 1500.	-- --	1
HCl	-.10886E-03	.53049E-04	-.10467E-07	.66992E-12	120. 1700.	-- --	1
F ₂	.78104E-03	.82861E-04	.51919E-07	-.74403E-10	140. 800.	-- --	1
HF	.38562E-02	.52756E-04	.22610E-07	-.98394E-11	170. 1700.	-- --	1
CH ₄	-.18687E-02	.87257E-04	.11786E-06	-.36138E-10	270. 1270.	-- --	1
H ₂ S	-.44600E-02	.70591E-04	-.15303E-08	-.11148E-11	200. 2000.	.9999 19	4

1 -Miller et al.(1976b)

2 -Este estudo; calculado a partir de Spiers(1977).

3 -Este estudo; calculado a partir de Incropera and De Witt(1985).

4 -Este estudo; estimado a partir da fórmula de Eucken (com a capacidade calorífica calculada a partir da equação de regressão dada pela Tab.1 e viscosidade dada pela formula de Chapman-Enskog (Bird et al,1960).

5 -Este estudo; calculado a partir de Perry and Green(1984).

4.2.3 - Difusividade de um par molecular gasoso

A difusividade de um gás (A) em outro gás (B) é uma propriedade que para além de depender da

temperatura e pressão absolutas depende da natureza do par gasoso considerado, embora seja sensivelmente independente da abundância de cada um deles; a força motriz é a diferença de concentração. Contudo esta situação modifica-se para misturas envolvendo três ou mais componentes, pois a difusividade passa a ser dependente também da abundância relativa das espécies (Wesselingh and Krishna,1990).

A informação experimental sobre a difusividade de pares gasosos é muito limitada em gama e rigor; as correlações de cálculo da difusividade são mais baseadas na teoria do que na experimentação (Bird *et al.*,1960). O cálculo mais rigoroso da difusividade gasosa é conseguido provavelmente pela fórmula de Chapman-Enskog que se baseia na função de energia potencial de Lennard-Jones (Bird *et al.*,1960). No caso vertente foram conduzidos diversos estudos comparativos com dados tabelados (ver compilação no Anexo 2), tendo-se concluído que o desvio padrão é de 3.5 a 8%

$$D_{AB} \text{ (cm}^2\text{/s)} = 0.0018583 \frac{T^3 (1/M_A + 1/M_B)}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_2(T^*)} \quad (\text{Eq.11})$$

com

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{Eq.12})$$

e

$$(\varepsilon/k)_{AB} = \frac{(\varepsilon/k)_A (\varepsilon/k)_B}{\sqrt{(\varepsilon/k)_A (\varepsilon/k)_B}} \quad (\text{Eq.13})$$

em que σ e ε/k estão disponíveis em tabelas para vários gases (ver Tab.5).

Tab.5 - Tabela de constantes críticas de várias substâncias

Gás	M (g/mol)	ε/k (K)	σ (Å)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /mol)	Ref.
Ar	39.94	124.0	3.418	151.2	48.0	75.2	1
Air	28.96	97.0	3.617	132.0	36.4	86.6	1
CO	28.01	110.0	3.590	134.2	35.0	93.1	1
CO ₂	44.01	190.0	3.996	304.3	73.0	94.0	1
H ₂	2.02	38.0	2.915	33.3	12.8	65.0	1
H ₂ O	18.01	775.0	2.520	647.3	218.4	77.7	1
N ₂	28.02	91.5	3.681	126.1	33.5	90.1	1
NO	30.01	119.0	3.470	180.0	64.0	57.0	1
NO ₂	46.01	296.9	3.482	331.4	101.3	51.5	1,2
N ₂ O	44.02	220.0	3.879	309.7	71.7	96.3	1
NH ₃	17.03	358.0	3.150	405.6	111.5	73.8	1
O ₂	32.00	113.0	3.433	154.4	49.7	74.4	1
SO ₂	64.07	252.0	4.290	430.7	77.8	122.0	1
Cl ₂	70.91	357.0	4.115	417.0	76.1	124.0	3,2,4
HCl	36.46	360.0	3.305	324.6	81.6	86.8	3,2,4
F ₂	38.00	112.0	3.653	118.2	25.0	81.9	3,2
HF	20.00	355.0	4.700	461.2	64.8	173.7	3,2
CH ₄	16.04	137.0	3.822	190.7	45.8	99.3	1
H ₂ S	34.06	343.0	3.490	373.5	88.9	97.3	2

1 - Bird *et al.*,1960

2 - Este estudo, estimativa

3 - Union Carbide

4 - Perry and Green,1984

A função $\Omega_2(T^*)$ designa a função integral de colisão (ver Bird *et al.*,1960), em que

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/k)_{AB}} \quad (\text{Eq.14})$$

Pelas mesmas razões já apontadas, tentou-se a regressão polinomial da função integral de colisão, tendo-se conseguido

$$1/\Omega_2 = a_0 + a_1 \ln T^* + a_2 (\ln T^*)^2 + a_3 (\ln T^*)^3 \quad (\text{Eq.15})$$

com os coeficientes polinomiais e a gama de aplicabilidade da variável independente, T^* , dados na Tab.6.

Tab.6 - Coeficientes da função de regressão múltipla do integral de colisão

a_0	a_1	a_2	a_3	gama (-)	r^2	n
0.6920101E+00	0.3826580E+00	-0.5912901E-01	0.7449406E-02	0.95 a 30.	0.99990	18

4.3 - Propriedades críticas

As constantes do potencial de Lennard-Jones, $\sigma(\text{\AA})$ e $\varepsilon/k(K)$, nem sempre aparecem na forma tabelada. Nos casos em que esta situação ocorre, ainda é possível a sua estimativa recorrendo às propriedades do fluido no ponto crítico (c), no ponto de ebulição (b) ou no ponto de fusão (m), através das seguintes relações empíricas (Bird *et al.*,1960):

$$\varepsilon/k = 0.77 T_c \quad \sigma = 0.841 V_c^{1/3} = 2.44 (T_c/P_c)^{1/3} \quad (\text{Eqs.16a,b,c})$$

$$\varepsilon/k = 1.15 T_b \quad \sigma = 1.166 V_b^{1/3} \quad (\text{Eqs.17a,b})$$

$$\varepsilon/k = 1.92 T_m \quad \sigma = 1.222 V_m^{1/3} \quad (\text{Eqs.18a,b})$$

com T_c, T_b, T_m em graus Kelvin, V_c, V_b, V_m em cm^3/mol e P_c em atmosferas. Uma listagem das propriedades para as várias substâncias vem em Tab.5.

Para o conjunto de gases objecto deste trabalho, estas expressões apenas foram necessárias para o NO_2 , tendo sido usadas as propriedades no ponto crítico e no ponto de ebulição; os resultados apresentaram algumas diferenças entre si pelo que na ausência de outro critério mais objectivo usaram-se as propriedades críticas.

5 - Propriedades de misturas gasosas

O ambiente reaccional de sistemas de gasificação e de combustão em particular é de composição complexa. Dado que os valores das diversas propriedades diferem entre os componentes da mistura, então torna-se necessário calcular as propriedades do fluido como mistura.

Quando a composição é maioritária num componente (superior a 97%), é razoável considerar que as propriedades da mistura são praticamente idênticas às propriedades do componente maioritário. Nas situações mais correntes envolvendo o ar atmosférico durante a combustão por exemplo, dever-se-á dotar os modelos com a capacidade de cálculo das propriedades de misturas. Além disto, nestas condições, é provavelmente adequado admitir-se que o comportamento de cada componente em mistura é aproximadamente ideal, o que deverá ser razoável atendendo às condições de temperatura e pressão a que decorrem estas reacções químicas.

A informação necessária ao cálculo das propriedades das misturas incluem a sua composição em termos da fracção molar de cada componente (y_i), a temperatura absoluta (T) e a pressão absoluta (P) da mistura.

5.1 - Composição e densidade

A composição de uma mistura gasosa refere a identidade e a abundância ou concentração de cada componente gasoso na mistura. A identidade de cada componente é descrita pela fórmula química e a abundância pela sua fracção molar (y_i). A fracção molar de um componente na mistura pode calcular-se através do volume parcial (V_i), da pressão parcial (p_i) e do número de moles do componente (n_i) em relação ao valor da propriedade da mistura

$$y_i = V_i/V = n_i/n_T = P_i/P \quad (\text{Eq.19})$$

Outras formas correntes para exprimir a concentração (C_i) de um componente numa mistura são o ppmv, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e g/g

$$y_i = C_i(\text{ppmv}) \frac{1}{10^6} = C_i(\mu\text{g}/\text{m}^3) \frac{R^*T}{PM_i} \frac{1}{10^6} = C_i(\text{g}/\text{g}) \frac{M}{M_i} \quad (\text{Eq.20a,b,c})$$

Para a gama de temperaturas e pressões usadas nas experiências, a aproximação de mistura ideal é adequada, ou seja

$$V = \sum y_i V_i^\circ, \quad i=1,2 \dots N \quad (\text{Eq.21})$$

em que V_i° é o volume do mesmo número de moles de substância pura à mesma pressão e temperatura da mistura.

A massa molecular de uma mistura gasosa, M , é dada pela expressão

$$M = \sum y_i M_i, \quad i=1,2 \dots N \quad (\text{Eq.22})$$

A densidade de uma mistura gasosa calcula-se a partir da massa molecular da mistura, através da equação de estado dos gases perfeitos

$$\rho_g = \frac{PM}{RT} \quad (\text{Eq.23})$$

$$R^* T$$

5.2 - Capacidade calorífica

A capacidade calorífica de uma mistura gasosa ideal a uma determinada temperatura T e à pressão de 1 atm, calcula-se a partir da capacidade calorífica de cada componente puro a essa temperatura (Eq.8), e é dada por

$$cp^\circ(\text{cal/mol.K}) = \sum y_i cp, \quad i=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq.24})$$

5.3 - Viscosidade dinâmica

A viscosidade de uma mistura gasosa calcula-se a partir da viscosidade de cada componente puro à temperatura dada, através da fórmula semiempírica de Wilke (Bird *et al.*, 1960):

$$\mu \text{ (kg/m.s)} = \sum \frac{y_i \mu_i}{\sum y_j \Phi_{ij}}, \quad i,j=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq.25})$$

em que

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{8} \left(1 + \frac{M_i^{-1/2}}{M_j} \right) \left[1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \frac{\overline{M_j}}{M_i} \right]^2, \quad i,j=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq.26})$$

com um erro de cerca de 2%. Em algumas misturas a dependência da viscosidade da mistura em relação à composição é extremamente não linear, particularmente para aquelas de gases pesados com gases leves; para gases polares ou de cadeias longas esta expressão não pode ser aplicada com grande confiança, por causa do campo de forças existentes criados pelo ângulo que existe entre os átomos destas moléculas.

5.4 - Condutibilidade térmica

A condutibilidade térmica de uma mistura gasosa calcula-se a partir de uma expressão análoga à da viscosidade (Bird *et al.*, 1960)

$$k \text{ (W/m.K)} = \sum \frac{y_i k_i}{\sum y_j \Phi_{ij}}, \quad i,j=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq.27})$$

em que Φ_{ij} se calcula pela equação usada para a viscosidade.

5.5 - Difusividade de um gás (A) numa mistura

A difusividade do componente A numa mistura depende do fluxo dos vários componentes da mistura. Em rigor, seria necessário conhecer todos os fluxos para poder calcular todas as difusividades. No entanto, em casos de misturas diluídas (concentrações inferiores a 0.5%), a difusão unimolar (difusão de um componente numa mistura estacionária) é adequada, e neste caso a difusividade do componente A numa mistura vem dada por

$$D_{A,m} = \frac{1 - y_A}{\sum \frac{y_i}{D_{A,i}}}, \quad i=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq.28})$$

em que $D_{A,i}$ é a difusividade de par gasoso com $i \neq A$.

No caso das reacções de combustão a situação é de facto mais complexa que nos casos anteriores pois a mistura é muito mais concentrada em oxigénio (ar atmosférico enriquecido ou empobrecido de azoto). Nestas circunstâncias o cálculo das propriedades da mistura é mais sujeito a erro, mas admite-se que as propriedades de mistura possam ser calculadas pelas expressões atrás apresentadas, merecendo o cálculo da difusividade um tratamento mais aprofundado que não cabe aqui desenvolver.

6 - Propriedades de alguns sólidos

Os sólidos de interesse nos estudos apresentados por Matos(1995) incluem os materiais reactivos (carvões e carbonisados), a sílica e os materiais de suporte e construção dos reactores de leito fluidizado e os materiais de isolamento térmico.

6.1 - Carvões e carbonisados

Carvão é a denominação comum a um conjunto de materiais sólidos ricos em carbono orgânico, que ocorrem na Natureza ou preparados artificialmente, diferindo significativamente entre si em termos de propriedades físico-químicas, e que são utilizados como combustível na produção de energia, como reagente na produção de derivados do carvão (coque, alcatrões, gases, produtos químicos, etc.), como adsorvente na remoção de cor e cheiro, como agente de redução em metalurgia, em aplicações mecânicas e eléctricas, etc.

O carvão que ocorre na Natureza é uma rocha sedimentar originada a partir da incarbonização de materiais celulósicos. Durante a incarbonização há uma perda sucessiva de voláteis (hidrogénio e oxigénio) e enriquecimento em carbono, numa extensão que depende da história do carvão em termos não só do tempo mas também da temperatura e pressão; o conteúdo em cinzas é fortemente variável e depende da localização e processo de génese. Os carvões naturais pertencem a uma de quatro grandes categorias (Spiers,1962): antracites, hulhas (ou carvões betuminosos), lenhites e turfas.

Os carvões preparados artificialmente incluem uma larga variedade de texturas dependendo das finalidades a que se destinam; os materiais usados na sua preparação são os carvões naturais, os materiais vegetais ou animais e hidrocarbonetos. Os principais tipos de carvões artificiais incluem os carvões vegetais, os carvões activados, os coques metalúrgicos, as grafites, etc.. Os carbonisados são os sólidos derivados dos carvões após desvolatilização a alta temperatura, sem que para o efeito tenham passado por uma fase plástica (como acontece com os coques).

O interesse do carvão que ocorre na Natureza deriva da importância que assume como combustível e da relativa abundância das suas reservas e o seu preço. A gasificação de carvão com oxigénio (combustão) é fortemente exotérmica e só decorre a velocidades significativas a alta temperatura; a velocidade da reacção de gasificação depende ainda de outros factores tais como das dimensões das partículas em que se apresenta, da

textura, do teor de humidade, voláteis e cinzas. A combustão de uma partícula de carvão processa-se em três fases: na primeira há a libertação da humidade; na segunda libertam-se os voláteis e dá-se a sua combustão em fase gasosa; na terceira, mais lenta, dá-se a combustão da matriz carbonácea.

O comportamento de um sólido reactivo, nomeadamente no que respeita à velocidade e à selectividade das reacções heterogéneas de gasificação em que se envolve, só poderá ser melhor compreendido se se possuir uma descrição tão completa quanto possível da estrutura e da textura do sólido. A estrutura do coque diz respeito à natureza e à distribuição de átomos e estruturas funcionais no sólido e em particular à sua superfície; a textura diz respeito à geometria detalhada da superfície externa (forma e dimensão das partículas) e da superfície interna (porosidade, forma e distribuição de tamanhos de poros, acessibilidade).

O conjunto de propriedades consideradas mais relevantes para a compreensão do comportamento reactivo dos carvões incluem :

- composição imediata e elementar;
- propriedades termodinâmicas e de transporte;
- composição granulométrica;
- densidade (ou massa volúmica) das partículas, da matriz sólida e porosidade;
- área superficial (área BET);
- distribuição de dimensões dos poros (porosimetria de Hg);
- morfologia interna e externa (análise SEM) e composição superficial (análises EDS e XPS);
- estrutura cristalina por difracção de raios-X.

Atendendo a diversidade dos materiais considerados como carvões, e embora sejam evidentes certas características comuns que permitem identificar diferentes categorias sem grande dificuldade, a caracterização em rigor de cada carvão obriga à sua análise caso a caso. É certamente por estas razões que se encontra tanta e tão pouca bibliografia sobre as propriedades dos carvões.

6.2 - Sílica

O interesse da sílica (ou quartzo, SiO_2) no trabalho referido (Matos, 1995) advém do facto de ser este o material, em formato de partículas de pequenas dimensões, que constituindo o suporte sólido ("diluyente") das partículas reactivas de coque dentro dos reactores de leito fluidizado e de funcionarem essencialmente como veículo de transporte de calor e serem relativamente inertes em termos das reacções de combustão do carvão.

Naturalmente a mobilidade das partículas afecta enormemente as características do escoamento gasoso. Por outro lado o tamanho, densidade e até a forma das partículas que constituem o leito afectam também as características de escoamento.

As propriedades do leito com relevo para os estudos em causa, incluem: a densidade, a forma das partículas, a composição química, o tamanho das partículas (diâmetro médio de Sauter d_{12}), a fracção de vazios interparticulares (porosidade do enchimento fixo ou fluidizado), a capacidade calorífica e a condutibilidade térmica.

A utilização de outros enchimentos sólidos (CaO, cinzas, etc.) tem interesse no estudo de fenómenos de adsorção e catálise envolvendo alguns dos gases de combustão (caso do SO_2 e NO_x).

6.3 - Outros materiais

Para além do quartzo que compõe o enchimento ou paredes, o aço refractário foi o material escolhido para servir de suporte aos diferentes reactores de leito fluidizado. O aço escolhido para o efeito é conhecido como aço refractário com uma composição dada pela norma AISI-310 (Perry and Green, 1984). Exteriormente os reactores eram isolados termicamente com diferentes tipos de lã cerâmica, tendo em vista a minimização das perdas de calor através das paredes dos reactores.

Com vista a caracterizar as perdas de calor através das paredes, foi reunida a informação respeitante à capacidade calorífica e condutibilidade térmica quer do aço AISI-310 quer dos diferentes materiais cerâmicos usados no isolamento térmico.

Em relação ao aço, verificou-se a ausência de informação específica e adoptou-se as especificações de um aço com algumas semelhanças (mas menos rico em crómio e níquel): o aço AISI-316. Os materiais usados como isolante térmico conhecidos vulgarmente como lã cerâmica (Cerablanket) e lã de rocha (Rockwool), apresentam-se comercialmente com diferentes espessuras e densidades; o folheto do fabricante foi o documento que continha maior quantidade de informação.

Uma compilação e tratamento das várias propriedades dos materiais sólidos referidos foi efectuado por Matos(1995); entendeu-se transcrever para este texto a informação respeitante à capacidade calorífica, a condutibilidade térmica e respectivas equações de regressão, que vêm dadas por

$$C_p \text{ (J/kg.K)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3(1/T)^2 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.29})$$

e por

$$k \text{ (W/m.K)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.30})$$

com coeficientes de correlação superiores de 0.99; os coeficientes polinomiais respectivos apresentam-se nas Tabs.8 e 9. As tabelas de valores que estiveram na base das equações de regressão apresentadas encontram-se no Anexo 3.

Tab.8 - Coeficientes de regressão da capacidade calorífica de alguns sólidos, C_p (J/kg.K)

Sólido	a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	Ref
Grafite	0.58987E+03	0.18965E+01	-0.64858E-03	-0.35726E+08	300 1500	1
AISI-316	0.52327E+03	0.51657E-01	0.38140E-04	-0.72929E+07	400 1500	2
Sílica	0.10350E+04	0.14073E+00	0.84400E-05	-0.29974E+08	300 1200	2

1 (Stull and Prophet, 1971)

2 (Incropera and DeWitt, 1985)

Tab.9 - Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de vários materiais sólidos, k (W/m.K)

Sólido	a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)
Aço AISI 316	0.11426E+02	0.54712E-02	0.12195E-04	-0.45381E-08	400 1500

Carbono amorfo	0.20564E+00	0.62088E-02	-0.62138E-05	0.23579E-08	200	1500	2
Lã de rocha	0.23528E-01	-0.73254E-05	0.92838E-07	0.18169E-09	323	673	1
Cerablanket 96	-0.45451E-01	0.24440E-03	-0.95893E-07	0.10108E-09	473	1273	1
Cerablanket 128	-0.55756E-01	0.30830E-03	-0.19194E-06	0.11791E-09	473	1273	1
Sílica	0.88416E+00	0.24038E-02	-0.33198E-05	0.29008E-08	300	1200	2

1 (folhetos do fabricante)

2 (Incropera and DeWitt,1985)

7 - Propriedades termofísicas da água e vapor saturados

O cálculo das propriedades termodinâmicas da água líquida/vapor saturado/vapor superaquecido, nomeadamente volume, entropia e entalpia específicos a partir da temperatura e da pressão, pode ser feito recorrendo ao procedimento implementado por Pina(1979). A utilidade deste procedimento ficou bem demonstrada quando o autor estudou o desempenho de um ciclo termodinâmico de Rankine envolvendo um cogeração composto por uma turbina de vapor com extracção Matos(1985).

Neste trabalho o conjunto de objectivos relaciona-se com aplicações mais gerais, nomeadamente de desenvolvimento de instrumentação, e envolve apenas a água líquida e o vapor saturados nas seguintes propriedades:

- pressão de vapor de saturação
- temperatura de saturação
- volume específico da água líquida saturada
- volume específico do vapor de água saturado
- calor latente de vaporização da água
- capacidade calorífica da água líquida saturada
- capacidade calorífica do vapor de água saturado
- viscosidade dinâmica da água líquida saturada
- viscosidade dinâmica do vapor de água saturado
- condutibilidade térmica da água líquida saturada
- condutibilidade térmica do vapor de água saturado
- tensão superficial da água líquida

A metodologia foi idêntica ao já indicado para os gases e sólidos, isto é, a partir de uma tabela de valores das propriedades citadas em Incropera and DeWitt(1985) foi feita a análise de regressão multivariável sob um formato arbitrário para uma dada gama de temperaturas ou pressões absolutas, seleccionado por apresentar o melhor coeficiente de correlação ou menor somatório de desvios quadrados. Uma cópia dessas tabelas encontra-se reproduzida no Anexo 4 deste trabalho.

A exemplo dos gases, Yaws apresenta vários trabalhos em coautoria que permitem dispor também de um conjunto de modelos de regressão relativo a várias propriedades termofísicas de um amplo conjunto de substâncias no estado líquido incluindo a água. As referidas correlações encontram-se igualmente reproduzidas

no Anexo 4.

7.1 - Pressão de vapor de saturação

A pressão de vapor de saturação é uma importante propriedade essencial aos estudos de termodinâmica do ar húmido e com importantes aplicações nas área do ar condicionado, secagem, etc. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.31 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.9

$$P_s \text{ (bar)} = Exp (a_0 + a_1T + a_2(1/T) + a_3T^2 + a_4T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.31})$$

Tab.9 - Coeficientes da função de regressão múltipla da pressão de vapor de saturação da água, P_s (bar)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)		r^2	n	Ref
.2251156E+02	-.2029054E-01	-.6333500E+04	.1587325E-04	-.3161718E-08	273.	625.	.999999	50	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.2 - Temperatura de saturação da água

A temperatura de vapor de água de saturação é a função inversa da pressão de vapor de saturação. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.32 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.10.

$$T_s \text{ (K)} = a_0 + a_1 \text{Log}(P) + a_2(1/P) + a_3(\text{Log}(P))^2 + a_4(\text{Log}(P))^3 \text{ (bar)} \quad (\text{Eq.32})$$

Tab.10 - Coeficientes da função de regressão múltipla da temperatura de saturação da água, T_s (K)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (bar)		r^2	n	Ref
.3722921E+03	.2737889E+02	.1253496E+00	.2514351E+01	.3356123E+00	0.0061	169.	.999961	50	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.3 - Volume específico da água líquida saturada

O volume específico da água líquida saturada (inverso da massa específica) depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.33 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.11.

$$v_w \text{ (m}^3\text{/kg)} = 10^{-3} (a_0 + a_1T + a_2(1/T) + a_3T^2 + a_4T^3)^{-1} \text{ (K)} \quad (\text{Eq.33})$$

Tab.11 - Coeficientes da função de regressão múltipla do volume específico da água líquida saturada, v_w (m³/kg)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r^2	n	Ref
.7476611E+01	-.2404700E-01	-.6368018E+03	.3946203E-04	-.2568895E-07	273. 625.	.999712	50	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.4 - Volume específico do vapor de água saturado

O volume específico do vapor de água saturado (inverso da massa específica) depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.34 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.12

$$v_v \text{ (m}^3\text{/kg)} = \text{Exp} (a_0 + a_1T + a_2(1/T) + a_3T^2 + a_4T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.34})$$

Tab.12 - Coeficientes da função de regressão múltipla do volume específico do vapor de água saturado, v_v (m³/kg)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r^2	n	Ref
-.8049344E+01	-.3498383E-01	.4872346E+04	.8662623E-04	-.6744997E-07	273. 625.	.999996	50	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.5 - Calor latente de vaporização da água

O calor latente de vaporização da água (idêntico em valor absoluto ao calor de condensação) é uma função que depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.35 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.13.

$$h_{wv} \text{ (kJ/kg)} = a_0 + a_1T + a_2(1/T) + a_3T^2 + a_4(1/T)^2 + a_5T^3 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.35})$$

Tab.13 - Coeficientes da função de regressão múltipla do calor latente vaporização da água, h_{wv} (kJ/kg)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	gama (K)	r^2	n	Ref
.19310E+04	-.30710E+02	.237195E+07	.811664E-01	-.32922E+09	-.67648E-04	273. 630.	.999336	51	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.6 - Capacidade calorífica da água líquida saturada

A capacidade calorífica da água líquida saturada depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.36 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.14

$$C_{p_w} \text{ (kJ/kg.K)} = -\text{Log}(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.36})$$

Tab.14 - Coeficientes da função de regressão múltipla da capacidade calorífica água líquida saturada, C_{p_w} (kJ/kg.K)

a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r^2	n	Ref
-1.1053587E-02	.9684399E-04	-.1270955E-06	-.4986149E-10	273. 600.	.999402	47	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.7 - Capacidade calorífica do vapor de água saturado

A capacidade calorífica do vapor de água saturado depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.37 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.15

$$C_{p_v} \text{ (kJ/kg.K)} = (a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3)^{-1} \text{ (K)} \quad (\text{Eq.37})$$

Tab.15 - Coeficientes da função de regressão múltipla da capacidade calorífica do vapor de água saturado, C_{p_v} (kJ/kg.K)

a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r^2	n	Ref
-.1687801E+00	.5555840E-02	-.1291441E-04	.7413227E-08	273. 600.	.999873	47	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.8 - Viscosidade dinâmica da água líquida saturada

A viscosidade dinâmica da água líquida saturada depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.38 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.16

$$\mu_w \text{ (kg/m.s)} = 10^{-6} * \text{Exp}(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3(1/T)^2 + a_4T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.38})$$

Tab.16 - Coeficientes da função de regressão múltipla da viscosidade dinâmica da água líquida saturada, μ_w (kg/m.s)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r^2	n	Ref
-------	-------	-------	-------	-------	----------	-------	---	-----

-4890518E+00	.1530894E-01	-.1931387E-04	.3771487E+06	.7429201E-08	273. 610.	.999957	48	1
--------------	--------------	---------------	--------------	--------------	-----------	---------	----	---

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.9 - Viscosidade dinâmica do vapor de água saturado

A viscosidade dinâmica do vapor de água saturado depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.39 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.17

$$\mu_v \text{ (kg/m.s)} = 10^{-6} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 (1/T)^2 + a_4 T^3)^{-1} \text{ (K)} \quad (\text{Eq.39})$$

Tab.17 - Coeficientes da função de regressão múltipla da viscosidade dinâmica do vapor de água saturado, μ_v (kg/m.s)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r^2	n	Ref
.4969347E+00	-.2365108E-02	.4487608E-05	.4294358E+01	-.3005879E-08	273. 620.	.999785	49	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.10 - Condutibilidade térmica da água líquida saturada

A condutibilidade térmica da água líquida saturada depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.40 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.18

$$k_w \text{ (W/m.K)} = 10^{-3} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.40})$$

Tab.18 - Coeficientes da função de regressão múltipla da condutibilidade térmica da água líquida saturada, k_w (W/m.K)

a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r^2	n	Ref
-.4654855E+03	.5994012E+01	-.8644663E-02	.2178170E-05	273. 625.	.999153	50	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.11 - Condutibilidade térmica do vapor de água saturado

A condutibilidade térmica do vapor de água saturado depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.41 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão

vêm dados na Tab.19

$$k_v \text{ (W/m.K)} = 10^{-3} \text{Exp}(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3) \text{ (K)} \quad (\text{Eq.41})$$

Tab.19 - Coeficientes da função de regressão múltipla da condutibilidade térmica do vapor de água saturado, k_v (W/m.K)

a_0	a_1	a_2	a_3	gama (K)	r^2	n	Ref
.7585313E+00	.1474298E-01	-.3469421E-04	.3430661E-07	273. 625.	.999847	49	(1)

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

7.12 - Tensão superficial da água líquida

A tensão superficial da água líquida saturada depende da temperatura. Uma expressão de regressão é dada pela Eq.42 em que os coeficientes de regressão e as condições de aplicabilidade e regressão vêm dados na Tab.20

$$\sigma_w \text{ (N/m)} = a_0 + a_1T + a_2(1/T) + a_3T^2 + a_4(1/T)^2 \text{ (K)} \quad (\text{Eq.42})$$

Tab.20 - Coeficientes da função de regressão múltipla da tensão superficial da água, σ_w (N/m)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	gama (K)	r^2	n	Ref
.7754040E+00	-.1240110E-02	-.1651044E+03	.5861984E-06	.1492171E+05	273. 635.	.999949	52	1

1 - Este estudo. A partir de dados citados em Incropera and DeWitt, 1985

Nomenclatura

c_p	- Capacidade calorífica a pressão constante da espécie j	[cal/mol.K]
c_p°	- Capacidade calorífica a pressão constante de uma mistura gasosa	[cal/mol.K]
C_{p_v}	- Capacidade calorífica a pressão constante do vapor de água	[kJ/kg.K]
C_{p_w}	- Capacidade calorífica a pressão constante da água líquida	[kJ/kg.K]
D_{AB}	- Difusividade gasosa de um par gasoso	[cm ² /s]
$D_{A,m}$	- Difusividade gasosa do gás A numa mistura de gases	[cm ² /s]
g	- Energia livre de formação padrão da espécie j pura a P°, T	[cal/mol]
h_{f,T°	- Entalpia de formação da espécie j à temperatura de referência T° K, 1 atm	[cal/mol]
$(h_{f,T} - h_{f,T^\circ})$	- Calor sensível da espécie j a T° , 1 atm	[cal/mol]
h_{wv}	- Calor latente de vaporização da água	[kJ/kg.K]
k_i	- Condutibilidade térmica de uma espécie gasosa i	[W/m.K]

k	- Condutibilidade térmica de uma mistura gasosa	[W/m.K]
k_w	- Condutibilidade térmica da água líquida	[kg/m.s]
k_v	- Condutibilidade térmica do vapor de água saturado	[kg/m.s]
M_i	- Massa molecular de uma espécie gasosa i	[kg/kmol]
M	- Massa molecular de uma mistura gasosa	[kg/kmol]
N	- Número de espécies gasosas de uma mistura	[-]
n_i	- Número de moles da espécie i	[-]
n_T	- Número total de moles em fase gasosa	[-]
P	- Pressão absoluta	[atm]
P°	- Pressão de referência (= 1 atm)	[atm]
P_c	- Pressão crítica	[atm]
P_i	- Pressão parcial da espécie i	[atm]
P_s	- Pressão de vapor de saturação da água	[bar]
R^*	- Constante dos gases perfeitos (=1.987 cal/mol.K, =8.314 J/mol.K, =82.05 cm ³ .atm/mol.K)	
$s_{i,T}$	- Entropia absoluta da espécie i a T, 1 atm	[cal/mol.K]
T°	- Temperatura de referência (298K)	[K]
T	- Temperatura absoluta	[K]
T_c	- Temperatura crítica	[K]
T_s	- Temperatura de saturação da água	[K]
V_i°	- Volume de uma espécie gasosa pura i	[m ³]
V	- Volume de uma mistura gasosa	[m ³]
V_c	- Volume crítico	[cm ³ /mol]
v_w	- Volume específico da água líquida	[kg/m ³]
v_v	- Volume específico do vapor de água saturado	[kg/m ³]
y_i	- Fração molar da espécie i	[-]
v_j	- Coeficiente estequiométrico da espécie j numa dada reacção	[-]
μ_i	- Viscosidade dinâmica de uma espécie gasosa i	[kg/m.s]
μ	- Viscosidade dinâmica de uma mistura gasosa	[kg/m.s]
μ_w	- Viscosidade dinâmica da água líquida	[kg/m.s]
μ_v	- Viscosidade dinâmica do vapor de água saturado	[kg/m.s]
σ_w	- Tensão superficial da água	[N/m]
$(\varepsilon/k)_A$	- Parâmetro do potencial de Lennard-Jones do gás A	[K]
σ_A	- Diâmetro de colisão do gás A	[Å]
ρ_g	- Massa volúmica de uma mistura gasosa ideal	[kg/m ³]

Referências

- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., (1960), Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York.
- Borreson, R.W., Shorr, G.R. and Yaws, C.L., (1976), "Heat Capacities of Gas", Chemical Engineering, Aug 16, pp79-81.
- Castelan, G.W., (1972), Físico-Química 1, Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro.

- Conte, S.D. and de Boor, C., (1981), Elementary Numerical Analysis - An Algorithmic Approach, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore.
- DOSE, 1997, The Dictionary of Substances and their Effects, April 1997, CD-ROM, Silver Platter Software International.
- Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. and Andersen, L.B., Princípios das Operações Unitárias, 2ª ed., Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro. 1982.
- Incropera, F.P. and DeWitt, D.P. (1985), Introduction to Heat Transfer, John Wiley & Sons, New York.
- Kuester, J.L. and Mize J.H., (1973), Optimization Techniques with FORTRAN, McGraw Hill Book Co., New York.
- Matos, M.A.A., (1985), "Modelo matemático de um ciclo Rankine com extracção a carga variável", 3º Curso de Mestrado em Transferência e Conversão de Energia, IST (não publicado).
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A. e Ferreira, J.D., (1992), "Equilíbrio químico nas reacções de combustão e gasificação em fase homogénea e heterogénea", III Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Aveiro, Fevereiro de 1992. Universidade de Aveiro, Vol III, pp946-956.
- Matos, M.A.A., (1995), "Formação e Redução de NOx na Combustão de Coque em Leito Fluidizado", Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Miller, J.W., Shorr, G.R. and Yaws, C.L., (1976a), "Viscosity of Gas", Chemical Engineering, Nov 22, pp157-159.
- Miller, J.W., Shah, P.N. and Yaws, C.L., (1976b), "Thermal Conductivity of Gas", Chemical Engineering, Nov 22, pp153-155.
- Miller, J.W. and Yaws, C.L., (1976), "Surface Tension of Liquids", Chemical Engineering, Oct 25, pp127-129.
- Miller, J.W., Shorr, G.R. and Yaws, C.L., (1976c), "Heat Capacities of Liquids", Chemical Engineering, Oct 25, pp129-131.
- Miller, J.W., Shorr, G.R. and Yaws, C.L., (1976d), "Viscosity of Liquid", Chemical Engineering, Nov 22, pp157-159.
- Miller, J.W., McGinley, J.J. and Yaws, C.L., (1976e), "Thermal Conductivities of Liquid", Chemical Engineering, Oct 25, pp133-135.
- Patel, P.M., Shorr, G.R., Shah, P.N. and Yaws, C.L., (1976), "Vapor Pressure", Chemical Engineering, Nov 22, pp159-161.
- Perry, R.H. and Green, D., (1984), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Pina, H.L.G., (1979), "Thermodynamic Properties of Water", Revue Generale de Thermique, No215, Nov.1979.
- Spiers, H.M., (1977), Technical Data on Fuel, 7th ed., British National Committee, World Energy Conference, London.
- Stull, D.R. and Prophet, H., (1971), JANNAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NDRS-NBS 37, National Bureau of Standards, Washington.
- Weber, J.H., (1979), "Predict the viscosities of pure gases", Chem. Eng., June 18, pp111-117.
- Weber, J.H., (1981), "Predict thermal conductivities of pure gases", Chem.Eng., January 12, pp127-132.
- Wesselingh, J.A. and Krishna, R., (1990), Mass Transfer, Ellis Horwood, New York.